



TITLE:

非単純液体金属の輸送理論(計算機による固体相転移の研究,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

渡辺, 三雄; 伊藤, 正樹; 新関, 駒二郎

CITATION:

渡辺, 三雄 ...[et al]. 非単純液体金属の輸送理論(計算機による固体相転移の研究,科研費研究会報告). 物性研究 1982, 37(6): 112-120

ISSUE DATE:

1982-03-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90496>

RIGHT:

非単純液体金属の輸送理論

広島大学 渡部三雄, 伊藤正樹
東北大理 新聞駒二郎

本科研班の分担研究課題の一環として我々が行った来たる標記の研究については、その目的、位置づけなどについて第一回(1979年12月)の研究会で報告した。その時点での具体的成果としては、主として有効媒質近似(Effective Medium Approximation; EMAと略す)での輸送係数計算の定式化の方法を紹介し、原子軌道関数の非直交性を無視する近似の範囲内での強結合モデルの輸送係数の表式を与えた(第一回研究会報告P.84参照)。本報告では、その後の研究の発展のうち、次の2つのテーマについて簡単に紹介する。

(I) 原子軌道関数の非直交性の効果

強結合モデルの理論を現実の体系の議論に適用する場合、液体金属のような構造不規則系に對しては、互に直交する原子軌道関数を基底として選ぶことは全く實際的でない。従って、非直交性を考慮した理論形式を作ることが重要である。状態密度に關しては、すでに大分以前にこの様な拡張が Roth により行われたが、輸送係数に對して一般的な議論を試みた。

(II) EMAでのモデル計算

具体的なモデル液体金属系に對してEMA輸送理論を応用し、直流電気伝導度がどのように振舞うかを調べた。特に、EMAに特徴的なバートックス補正のパラメータ依存性(液体の構造に關するパラメータ、軌道関数の広がり、イオン密度やフェルミエネルギー等のパラメータの変化に對して)を調べた。この計算は単純なモデルに對するものだが、得られた結論は一般に非単純液体金属の輸送係数の議論に際して考慮すべき効果を採るのに有効であり、現実的体系への応用の手掛りとして役立つものである。

§1. 定式化の review

序論で述べた2つのテーマに関して、§2以下の議論のもとになる定式化を簡単にまとめることにする。これらの定式化については既に一回目の研究報告もあり、又論文も発表されているのでここでは必要最小限の結果を述べるに止める。

§1-1 非直交性を取り入れた輸送係数の一般論

簡単の爲 *single s-band* の場合に話を限定し、一原子当り一つの *s* 軌道を仮定する。強結合表示でのグリーン関数は行列

$$G(z) = [z \cdot \Delta - \epsilon]^{-1} \quad (1-1)$$

により表わされる。 ϵ は *transfer* 積分、 Δ は原子軌道関数の重なり積分の行列で、エネルギーの原点は原子準位に取っている。 Δ の対角成分は1であり、直交軌道近似の場合は非対角成分が無い。この非対角成分を分離して $\Delta = \mathbb{I} + S$ と置き、

$$G(z) = [z - \epsilon(z)]^{-1} \quad (1-2)$$

$$\epsilon(z) = \epsilon - z \cdot S \quad (1-3)$$

と書き変えれば状態密度の計算は直交軌道近似の場合と本質的にはほとんど変わりなく実行出来る。我々はグリーン関数の計算に於て $\epsilon \rightarrow \epsilon(z)$ の形式的な置き換えをすれば良い。(実際には電子状態密度の計算は $G(z)$ そのものの計算では無いので事情はもう少し複雑である。詳しくは参考文献(1)などを参照のこと)

輸送係数の計算は一体グリーン関数の平均のみでは事足りないため、非直交性を考慮することはこの様に単純では無い。しかも、原子軌道の重ね合わせで作られた波束の運動が正しく与えられるように速度の行列を正しく定義すると、これには Δ の逆行列が含まれてしまう。つまり速度ベクトルの行列は、直交軌道近似の場合とは異なり、一つの行列要素が全体系のイオン配置に依存することになる。しかし電気伝導度の最終的な表式に於いて我々の得た結論は非常に単純なものであった。直交軌道近似の場合、直流電気伝導度 σ_{xx} は次式の計算に帰着される。

$$\Xi(z_1, z_2) = \langle \text{Tr} \{ V G(z_1) V G(z_2) \} \rangle \quad (1-4)$$

$$(z_1, z_2 = E^{\pm} \equiv E \pm i\delta)$$

ここで V は

$$V = \frac{1}{\hbar} [R, \epsilon] \quad (1-5)$$

によつて定義され、 R はイオン座標の位置ベクトルを要素に持つ対角行列である。我々の得た結論は、非直交性を考慮する場合、(1-5) 式に於て

$$V \rightarrow V(E) = \frac{1}{i\hbar} [R, \psi(E)] \quad (1-6)$$

と言う置き換えをすれば良い、と言うものである。つまり、グリーン関数に於ても速度部分に於ても、 ψ が出て来れば至る所で $\psi \rightarrow \psi(E)$ と言う置き換えをすれば正しい答が得られるわけである。以上の結論は近似に無関係な一般的な結論で、詳しい内容は文献 (2) に一部報告済みであり、又 J. Phys. C に投稿準備中である。

§1-2 EMA の電気伝導度の表式

一体のグリーン関数 (ないし自己エネルギー) は EMA の積分方程式を数値的に解くことにより、求められる。一体のグリーン関数が求まれば、次に我々は "くり込み速度" $\vec{v}^*(k; z_1, z_2) = \hat{k} \cdot \vec{v}^*(k; z_1, z_2)$ ($\hat{k} = k/|k|$) に対するもう一つの積分方程式を解くこととなる。 $z_1 = E^+$, $z_2 = E^-$ に対する $v^*(k; E^+E^-)$ の積分方程式は ($\hbar = 1$ として)

$$v^*(k; E^+E^-) = \frac{d\tilde{t}(k)}{dk} + \rho \int \frac{dk'}{(2\pi)^3} (\hat{k} \cdot \hat{k}') \cdot Q(k-k') \cdot |Q_d(E^+)|^{-2} \times \{ |Q(k'E^+)|^2 - |Q_d(E^+)|^2 \} v^*(k'; E^+E^-) \quad (1-7)$$

で与えられる。^{(2), (3), (4)} $Q(k, z)$ は一体グリーン関数, $Q_d(z)$ はその対角成分, $Q(k-k')$ はイオン系の構造因子である。又、右一项の $\tilde{t}(k)$ は transfer 積分 $t(R)$ と動径分布関数 $g(R)$ の積のフーリエ変換

$$\tilde{t}(k) = \rho \int dR t(R) g(R) e^{-ik \cdot R} \quad (1-8)$$

で定義された量である。(参考文献にも、この notation や式の表現が変、としまい、例えば文献 (2), (3) では $\vec{v}^*(k; z_1, z_2)$ のかわりに $\vec{A}(k; z_1, z_2)$ と書かれてゐる)。電気伝導度 $\sigma_{xx}(E)$ は $e = \hbar = 1$ として、

$$\sigma_{xx}(E) = \frac{1}{3\pi} \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \left\{ \frac{2^2 \tilde{t}(k)}{2k^2} \cdot \text{Re } Q(k, E^+) + \frac{d\tilde{t}(k)}{dk} \cdot \frac{d\tilde{t}(k)}{dk} |Q_d(E^+)|^2 \right\} + \frac{1}{3\pi} \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \frac{d\tilde{t}(k)}{dk} \left\{ |Q(kE^+)|^2 - |Q_d(E^+)|^2 \right\} \cdot v^*(k'; E^+E^-) \quad (1-9)$$

ここで $t(k)$ は $t(R)$ の導関数フーリエ変換であり、 ϵ 、 $z_1 = z_2 = E^\pm$ に対する速度のくり込みは上式の第1項に含まれている。
第2項は $v^+(k; E^+ E^-)$ のうち (1-7) の第2項がバーテックス補正項である。

§2. EMAでのモデル計算

§2-1. モデルとパラメータ

数値計算のモデルを表Iに示す。イオン系の構造は剛体球モデルを採用し、動径分布関数として Percus-Yevick 方程式の解を用いた。原子軌道関数としては簡単の為にガウス型のものを選んだが、この場合は波動関数の重なり積分も同じくガウス型となる。又 Hückel 近似の精神に従って、transfer 積分は重なり積分に比例する形を取った。従って、このモデルを記述するパラメータは波動関数の広がり a 、剛体球直径 σ 、イオン数密度 $\rho = (\frac{4\pi}{3} r_s^3)^{-1}$ 、及び transfer 積分の係数 K であるが、長さ & エネルギーの単位をそれぞれ $r_s = 1$ 、 $K = 1$ と取り、独立パラメータは a 、 σ の2つとしている。packing fraction は $\eta = \sigma^3/8$ で与えられる。

表I.

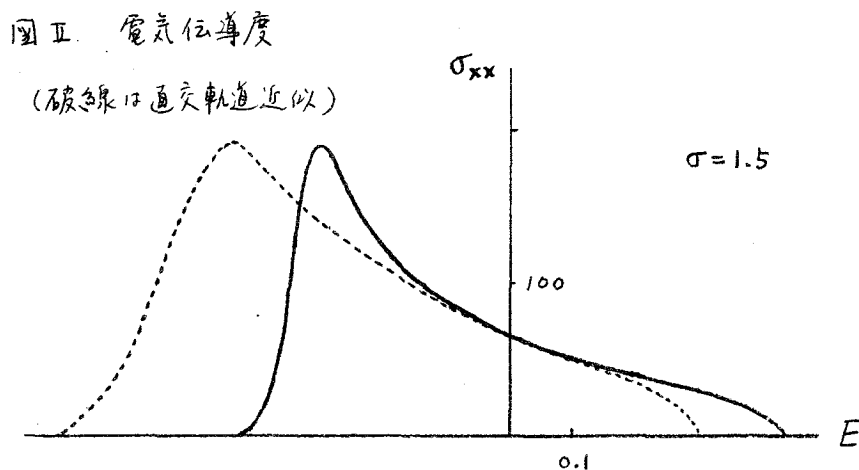
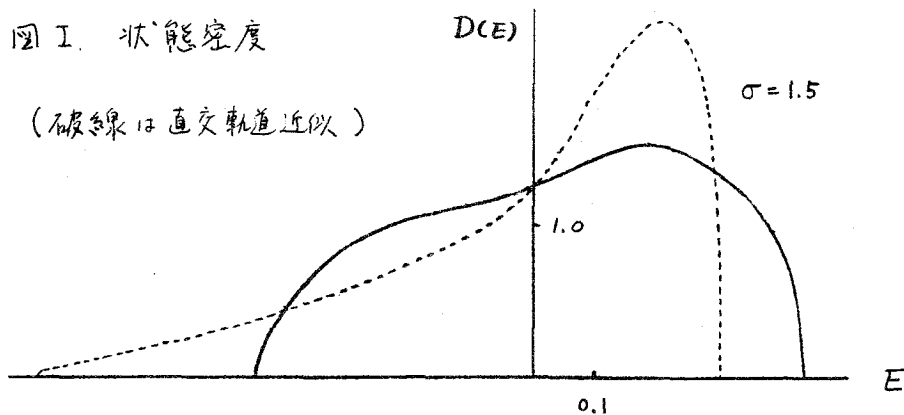
イオン系	動径分布関数 ... 剛体球(PY)
電子系	波動関数 $\varphi(r) \propto \exp(-r^2/a^2)$
	重なり積分 $S(R) = \exp(-R^2/2a^2)$
	transfer積分 $t(R) = -KS(R)$

我々は σ/a を一定値 ($= 1/2$) に保ち、 $\sigma = 1.0 \sim 1.5$ までのパラメータの範囲を調べ、packing fraction を変化させた時の状態密度と電気伝導度の振舞いの変化を調べた。これは大工、¹⁸に言えば剛体球半径と軌道半径の等しい "pseudo atom" から成る系で、気体時の粒子数密度 ($\eta = 0.125$) から液体的な密度 ($\eta = 0.42$) まで変化させた状況を表わすものである。(融点近傍の液体金属では $\eta = 0.45$ 前後であることが知られている)。なお、以下に示す数値計算のグラフには原子単位とエネルギーの原典に取って

§2-2 計算結果

(a) 非通交性の効果

図Ⅰ, Ⅱに $\sigma = 1.5$ の場合の状態密度 $D(E)$ と電気伝導度 $\sigma_{xx}(E)$ がフェルミエネルギーの関数として示されている。非通交性の効果は明らかに大きい。我々の計算では packing fraction が 0.3 以上になると、非通交性の効果はかなり顕著に現れて来る。ことが状態密度の場合にも電気伝導度の場合にも認められた。従って、一般に強結合モデルを適用して非単純液体金属の輸送現象を扱う場合には、定量的のみならず定性的にも非通交性が重要であると結論される。



図工, II を見ると, 非直交性の効果はバンドの中央部からはずれた所で顕著であるが, これは *effective transfer* $\psi(E) = \psi - E \cdot S$ の直交軌道近似からのずれが大きくなる為である。バンドの中央 $E=0$ では, 電気伝導度の通は直交・非直交とも同じ値になるが, これは単一バンドの場合には一般的な結論である。ついでにはけ加えると, Hückel 近似 $\psi = -KS$ を仮定すれば非直交性を考慮した状態密度と電気伝導度は非直交性を無視して計算されたものに次の変数変換

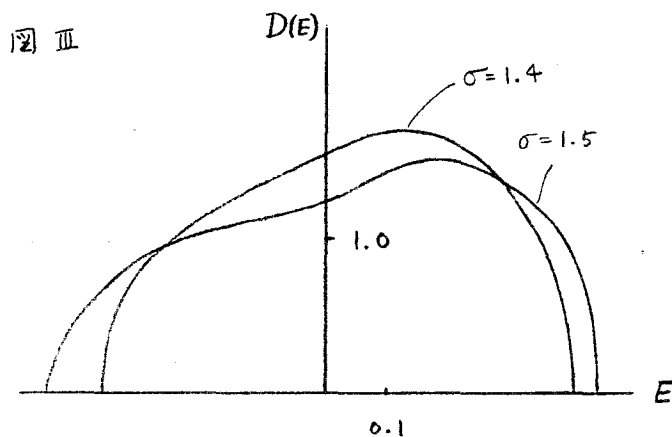
$$D(E) = \frac{K^2}{(E+K)^2} \cdot D^{(0)}\left(\frac{KE}{E+K}\right) \quad (2-1)$$

$$\sigma_{xx}(E) = \sigma_{xx}^{(0)}\left(\frac{KE}{E+K}\right) \quad (2-2)$$

を施すことにより求められる。ここに $D^{(0)}(E)$, $\sigma_{xx}^{(0)}(E)$ は直交近似での量である。又, この結果を用いると, Hückel 近似ではエネルギーではなくバンドの占有数の関数として電気伝導度を見た時, 非直交性を無視しても全く同じ結果が与えられることを示すことが出来る。これは現実にもかなり良く当てはまる結論であろう。しかし, この結果は必ずしも輸送現象に於て非直交性の効果が問題にならないことを意味するのはいない。エネルギーの関数として電気伝導度を眺めることはやはり重要で, 特に *Thermopower* 等には $\sigma_{xx}(E)$ のエネルギー微分が関係する為, 非直交性は場合により符号に与える影響を及ぼすことになる。

(b) バートックス補正の効果

図 III, IV には状態密度と電気伝導度のパラメータ依存性が示されている。packing fraction を変化した時の電気伝導度の振舞の変化は状態密度の変化に比べて著しく急激である。特に低エネルギー側の変化が顕著で, packing fraction のわずかの増加に付して伝導度は急速に増加している。



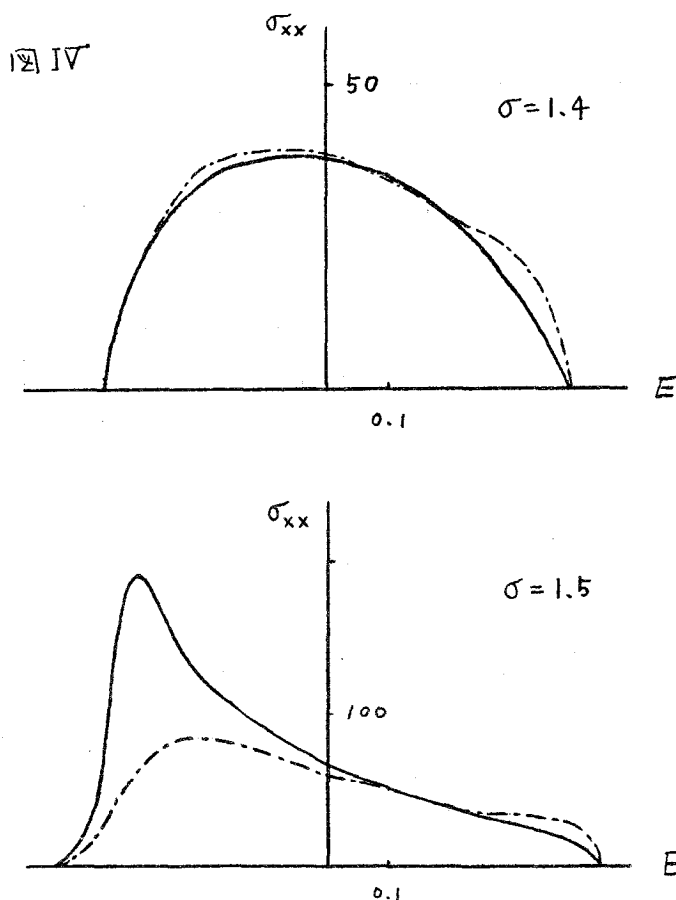
低エネルギー側のこの大きな伝導度の変化は大部分、バーテックス補正が担っており、このパラメータの周りでバーテックス補正は負から正へ転じている。バーテックス補正は高エネルギー側でもかなり重要であることが認められるが、この場合は伝導度を常に下げる方向へ作用している。

しばしば指摘されている様に、不規則系の電子状態は高エネルギー側と低エネルギー側でかなり様子が異なる。(5), (6)

低エネルギー側の電子状態は長波長の波に対応し、波長に比して短いスケールでの不規則性の影響を受けにくい。この様な場合は、電子状態は quasi-crystalline approximation (QCA) にす、 ψ 与えられる波動関数

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N e^{ik \cdot R_i} |i\rangle \quad (2-3)$$

にす、 ψ 良く記述されるであろう。すなわち、この意味で波動関数はブロッホ的な性格と強く残し、スペクトル関数のピークも鋭くなる。これに對して高エネルギー側ではスペクトル関数は広が、 ψ 電子の平均自由行程は短く、波動関数の位相は (2-3) のような phase coherence を失っている。この事は電子の輸送現象にも大きく影響しているはずで、低エネルギー側と高エ



図IV. 電気伝導度のパラメータ依存性。
実線はバーテックス補正を考慮したもの、鎖線は無視したもの。スケールの違いに注意。

エネルギー側では伝導機構を構成と異、たものにしていると予想される。低エネルギー側では A がどの程度状態を良く記述するか(言い換えれば k がどの程度良い量子数であるか)はもちろん、パラメータに依存する。packing fraction を増加させると、イオンの構造がガスのランダムな配列の状態から液体的で近距離秩序がかなり出来上っている状態へ移行するので、packing fraction が大きい程、 k は良い量子数となる。EHA ではイオン間の相関をかなり良く取り込んでいるので、この過程は計算結果にも良く反映されて低エネルギー側では散乱が弱く、状態密度が小さいにもかかわらず伝導度は大きく、電子は動き易い状態になっている。この領域の伝導度の振舞は 'weak scattering' limit ではよく解釈される。スペクトル関数が鋭いピークを持つ場合には $v^*(k; E^+ E^-)$ に對する積分方程式 (1-7) に於て、積分核はデルタ関数に置き換えられる。同様の操作は (1-9) に於ても亦2項で許される(又 weak scattering の場合には亦1項は亦2項に比べて無視し得る)。但し、このような置き換えを実行すると、通常のポテンシャル散乱に於る散乱の行列要素 $|v(k-k')|^2$ に相當する部分が一定値 $|G_0(E^+)|^{-2}$ になることがわかる。従って、散乱確率の角度依存性は、構造因子 $Q(k-k') = 1 + G(k-k')$ のみから定まることになり、(臨界点近傍のように $Q(k)$ の長波長成分が大きくなる、という場合を除けば) 後方散乱が効いてバーテックス補正は負になる(しまる)。我々が調べたところ、実際には散乱の行列要素に對して高次の項が重要であることが判明した。高次項の波数依存性は上述の最低次項とは逆に前方散乱の寄与を持ち、しかもこの項は以外に大きく、packing fraction が大きくなると最低次項の寄与を打ち消してバーテックス補正の符号を逆転させている。

エネルギーの高い状態では逆に平均自由行程は非常に短く、伝導の機構はほとんど局所的な情況で決まると考えられるので、 k -空間よりむしろ実空間で考える方が便利である。伝導度 σ_{xx} に於てバーテックス補正はダイアグラムの展開の4次から始まるので、我々は試みに4次の補正項を実空間で解析して見た。2つの速度ベクトルは伝導度にスカラー積の形で寄与すること、(従って2つの速度ベクトルの相対的な方向が重要であること)、又エネルギーの高い状態では隣りのイオンに移ると波動関数の位相がほぼ π だけずれることに注意し、EHA で取り込んでいるイオン相関の許すイオンの立体的配置を考慮すると、4次のバーテックス補正項(全部3種類の項あり)は、すべて伝導度を下げず方向に作用していることが確かめられた。すなわち、あき一對のイオンサイトを生ずる外場による励起の情報が別のイオンサイト対に伝わる確率がイオンの位置に關する相関によつて減らされていることがわかった。

参考文献

1. Watabe M 1977 Liquid Metals 1976 : Inst. Phys. Conf. Ser
NO. 30 pp 200-6
2. Itoh M, Niizeki K and Watabe M 1980
J. Physique Coll. Suppl. 8 508-11
3. 才一回研究会報告 1979 p74-83
4. Itoh M, Niizeki K and Watabe M 1981
J. Phys. F: Metal Phys. 11 1605-21
5. Satoh K and Niizeki K 1982 to be published
又は才一回研究会報告 p55-p63 に参照.
6. Itoh M and Watabe M 1978
J. Phys. F: Metal Phys. vol 8. NO 8.